

Priority Applications (No Type Date): DE 4400811 A 19940113
Cited Patents: 03Jnl.Ref; DE 3820615; EP 132218; JP 51038812; JP 62046811;
US 3503823; US 5026451

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 4400811	C1		6	F16L-009/14	
------------	----	--	---	-------------	--

WO 9519522	A1	G	20	F16L-058/04	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (National): BR JP MX US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL
PT SE

EP 741848	A1	G		F16L-058/04	Based on patent WO 9519522
-----------	----	---	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

JP 9509723	W		15	F16L-009/14	Based on patent WO 9519522
------------	---	--	----	-------------	----------------------------

EP 741848	B1	G		F16L-058/04	Based on patent WO 9519522
-----------	----	---	--	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

DE 59508469	G			F16L-058/04	Based on patent EP 741848
-------------	---	--	--	-------------	---------------------------

Based on patent WO 9519522

ES 2146742	T3			F16L-058/04	Based on patent EP 741848
------------	----	--	--	-------------	---------------------------

Abstract (Basic): DE 4400811 C

The hose piping to carry fluids in vehicles for fuel/brake/hydraulic systems has an inner steel pipe (1), an outer zinc plating (3) and an additional chromate layer (5) covered by a plastics mantle (7). The plastics mantle (7) is an extruded polyamide over the chromate layer.

Also claimed is a mfg. process where the plated and chromated pipe is heated to the extrusion temp. of the polyamide. When the pipe is covered with the hot extruded polyamide mantle, it is quenched in a liquid bath.

ADVANTAGE - The technique gives a piping with high resistance to bursting and high oscillation resistance. It has a durable resistance to corrosion and temp. and wear. It is resistant to impact and gives a long life bond with the steel pipe.

Dwg.2/2

Title Terms: VEHICLE; FLUID; PIPE; OUTER; POLYAMIDE; MANTLE; EXTRUDE; STEEL
; PIPE; ZINC; PLATE; CHROMATE; COVER; LAYER

Derwent Class: A88; M13; Q18; Q53; Q67

International Patent Class (Main): F16L-009/14; F16L-058/04

International Patent Class (Additional): B29C-047/02; B29L-023-00;

B60T-017/04; F02M-055/02; F16L-009/02

File Segment: CPI; EngPI

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 44 00 811 C 2

51 Int. Cl. 7:
F 16 L 9/14
F 16 L 9/02
B 60 T 17/04

21 Aktenzeichen: P 44 00 811.2-24
22 Anmeldetag: 13. 1. 1994
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 3. 1995
45 Veröffentlichungstag
des geänderten Patents: 11. 10. 2001

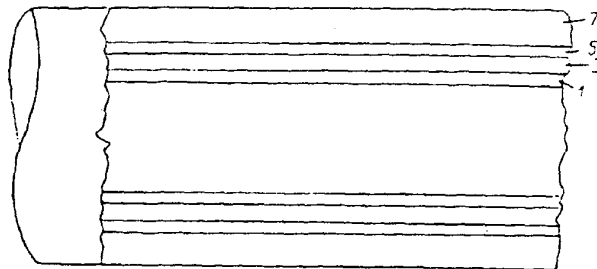
Patentschrift nach Einspruchsverfahren geändert

73 Patentinhaber:
Fulton-Rohr GmbH & Co. KG, 68766 Hockenheim,
DE
74 Vertreter:
Dreiss, Fuhlendorf, Steimle & Becker, 70188
Stuttgart

12 Erfinder:
Schneck, Werner, Dipl.-Ing., 67346 Speyer, DE
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
DE-PS 38 20 615
DE 38 20 615 C1
DE 36 26 261 A1
Prospekt Hüls AG, Rohre und Druckschläuche aus
VESTAMID, (Prospekt Nr. 42.01.011, 2. Aufl.,
Oktober 1981, S. 38;
RILSAN, Pulvertypen und Verfahren;

54 Rohrleitung für Systeme in Kraftfahrzeugen und Herstellungsverfahren

57 Rohrleitung für ein Brems-, Kraftstoff- oder Hydraulik-
system in Kraftfahrzeugen mit einem inneren Stahlrohr
(1), das eine Außenverzinkung (3) mit zusätzlicher, äußer-
er Olivchromatierung (5) aufweist, die von einer Kunst-
stoffmantelschicht (7) umhüllt ist, dadurch gekennzeich-
net, dass die Kunststoffmantelschicht (7) eine durch Ex-
trudieren auf die Olivchromatierung (5) aufgebrachte
Schicht aus einem Polyamid ist und dass im Übergangs-
bereich zwischen der Olivchromatierung (5) des vor dem
Aufbringen der Polyamidschicht auf eine an die Extrusi-
onstemperatur des Polyamids angegliche Temperatur
erwärmten Stahlrohrs (1) und der Kunststoffmantel-
schicht (7) eine Verzahnungs- oder Verbindungsschicht
(9) ausgebildet ist.



DE 44 00 811 C 2

DE 44 00 811 C 2

- [0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Rohrleitung für ein Brems-, Kraftstoff- oder Hydrauliksystem in Kraftfahrzeugen gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 sowie ein Verfahren zum Herstellen einer solchen Rohrleitung. Eine Rohrleitung für Brems- oder Kraftstoffsysteme in Kraftfahrzeugen mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 ist beispielsweise von dem Stand der Technik bekannt, der in der DE 38 20 615 C1 in Sp. 1, Z. 30 bis 44 in Verbindung mit deren Fig. 3 bezeichnet ist.
- [0002] Insbesondere Bremsleitungen und Kraftstoffleitungen, aber auch andere gegen Schädigung durch den Kraftfahrzeuggebrauch sensible Leitungen, z. B. für hydraulische Verstellungen, müssen den Beanspruchungen im Verkehr dauerhaft gewachsen sein, also für Zeiträume von 10 Jahren und mehr.
- [0003] In solchen Verwendungsbereichen werden Verschleißfestigkeit, größtmögliche Sicherheit z. B. gegen ein Zerbrechen, Reißen oder Bersten aufgrund des Innendrucks, Steinschlagfestigkeit und hohe Korrosionsbeständigkeit, insbesondere gegen Außeneinwirkungen aus dem Straßenbereich, z. B. Streusalz, verlangt. Derzeit werden dabei in großem Umfang Rohrleitungen mit Metallrohren aus Stahl verwendet.
- [0004] Für Bremsleitungen eignen sich insbesondere doppelgewinkelte Stahlrohre, während einwandig längsnahtverschweißte Stahlrohre z. B. für Kraftstoffleitungen verwendet werden.
- [0005] Bekannte, jetzt in großem Umfang zum Einsatz kommende Rohrleitungen auf Basis eines inneren Stahlrohrs, von denen auch der Oberbegriff von Anspruch 1 ausgeht, werden zum Korrosionsschutz in einem ersten Herstellungsschritt auf ihrer Außenseite verzinkt, insbesondere durch galvanische Verzinkung, aber auch durch Flüssigverzinkung. Auf dem so verzinkten Rohr wird in einem zweiten Arbeitsschritt durch Eintauchen in ein Chromatierungsbad eine äußere Chromatierungsschicht ausgearbeitet, die zur Korrosionsschutzverbesserung der Zinkschicht dient. Dabei werden insbesondere die Olivchromatierung, die Gelbchromatierung und die Transparentchromatierung verwendet, wobei mit der Olivchromatierung die beste Korrosionsbeständigkeit erreicht werden kann. Die Verfahren der verschiedenen Chromatierungen von galvanisch verzinkten Stahlteilen, insbesondere auch das Verfahren der Olivchromatierung, sind in DIN 50941 beschrieben (siehe Tabelle 1: Verfahrensgruppen beim Chromatieren). Weiterhin sind die Chromatierungen verzinkter Stahlteile in der VW-Liefervorschrift TL-VW 217 unter 4.1.2 und 4.1.3 aufgeführt. Um die chromatierte Verzinkung des Stahlrohrs weiterhin gegen Korrosionseinwirkungen, insbesondere Nässeinwirkungen, im Straßenbereich mit Streusalz, Steinschlag usw. zu schützen, wird das verzinkte und chromatierte Stahlrohr mit einer Kunststoffmantelschicht umgeben. Der dabei verwendete Kunststoff sollte korrosionsbeständig sein und eine genügend hohe Festigkeit und Verschleißbeständigkeit aufweisen. Im Fall einer Verletzung, insbesondere durch Steinschlag, oder einem Loslösen der äußeren Kunststoffmantelschicht, und bei einer dann leicht entstehenden Verletzung der Chromatierungsschicht löst sich das Zink der Außenverzinkung – je nach Dicke – über einen Zeitraum von mehreren Jahren auf, bis das innere Stahlrohr bloßgelegt ist. Man beobachtet dabei das Entstehen sogenannten Weißrostes des Zinks. Die Kunststoffmantelschicht sollte daher gut auf dem inneren Rohr haften und sich weder durch mechanische Beanspruchung noch im Falle einer lokalen Verletzung der Kunststoffmantelschicht lösen, weil sonst eine Korrosion des inneren Rohres stattfinden kann, die von außen der Rohrleitung nicht angesehen werden kann. Der verwendete Kunststoff selbst sollte dabei nicht nur gegen äußere Einflüsse, wie Streusalz, Straßenschmutz und ähnliches, korrosionsbeständig sein, sondern auch gegen im Kraftfahrzeugbereich eingesetzte Flüssigkeiten, wie Treibstoff, Bremsflüssigkeit und Akkumulatorsäure. Weiterhin sollte er eine gewisse Temperaturbeständigkeit besitzen, da insbesondere im Motorbereich höhere Temperaturen auftreten können.
- [0006] Allgemein wird dabei eine doppelte Sicherheit angestrebt. So soll auch bei Ausfall der ersten Sicherheitsmaßnahme, der Verwendung einer möglichst dauerhaften Kunststoffmantelschicht, der verbleibende Metallkern als zweite Sicherheitsmaßnahme noch viele Jahre, z. B. mindestens 5 Jahre, korrosionsbeständig bleiben, was man mit dem außen verzinkten und chromatierten Stahlrohr trotz der Rostanfälligkeit von Stahl erreichen kann. Stahl ist dabei in manchen Aspekten beispielsweise Aluminium überlegen, welches an sich von Natur aus korrosionsbeständiger ist. Doppelgewinkelte Stahlrohre nach DIN 74 234 zeichnen sich gegenüber Aluminiumrohren durch gerade bei Bremsleitungen existentielle Eigenschaften aus. Besonders wichtig sind die hohe Berstdruckfestigkeit und die hohe Schwingungsfestigkeit. Hinzu kommen eine Reihe weiterer, später auch numerisch tabellarisch angesprochener Eigenschaften. Besonders bedeutsam ist auch die flexible Verlegbarkeit mit leichter Biegsamkeit bei der Montage ohne Beschädigungsgefahr schon beim Verlegen. Die Verwendung von kunststoffummantelten Aluminiumrohren, deren Einsatz im eingangs angesprochenen Anwendungsbereich von Rohrleitungen für Systeme in Kraftfahrzeugen schon propagiert wurde (Prospekt der Firma Hydro Aluminium Heat Transfer a. s. Postboks 50, Hydrovej 6, DK 6270 Tønder, mit dem Titel "HYCOT™ HYDRO ALUMINIUM Automotive"), hat daher bisher nur wenig Eingang in die Praxis gefunden. Für extreme Anforderungen an Korrosionsschutz verwenden Porsche und Audi besonders teure Rohre auf Kupferbasis mit etwa 10% Ni und etwas Fe, obwohl sonst die früher viel verwendeten Cu-Rohre kaum noch Anwendung finden.
- [0007] Seit vielen Jahren wurde dabei als Kunststoff für die Kunststoffmantelschicht vornehmlich Polyvinylfluorid (PVF), ein duroplastartiger Kunststoff, verwendet. Dieser Kunststoff weist eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit sowie eine gute Temperaturbeständigkeit auf. Da sich PVF nicht direkt in Lösungsmitteln lösen läßt, wird es üblicherweise kleingemahlen und mit einem Lösungs- bzw. Trägermittel als Dispersion in einem Dispersionsbad angesetzt. Das verzinkte und chromatierte Stahlrohr wird zur Aufbringung des Kunststoffs in das Dispersionsbad eingetaucht und mit der Flüssigkeit benetzt. Anschließend trocknet das Lösungsmittel, so daß eine etwa 15 µm dicke Kunststoffschicht ausgebildet wird, wobei das verdampfende Lösungsmittel aus Gründen des Umweltschutzes aufgefangen werden muß. Dickere Kunststoffschichten lassen sich dabei nur in mehreren Arbeitsschritten erreichen, da bei Auftragen größerer Flüssigkeitsmengen auf das Rohr eine Tröpfchenbildung oder Ausbuchtung auftritt, die zu einer unsymmetrischen Kunststoffbeschichtung der Rohrleitung führt. Weiterhin ist PVF mit einem Preis von etwa DM 27,- pro Liter Dispersionsbad, das zu 80% aus Lösungsmittel besteht, bereits als Rohstoff sehr teuer. Da PVF bei dieser Aufbringungsweise eine relativ dünne schuppige Struktur aufweist, ergibt sich keine besonders hohe Festigkeit und Verschleißbeständigkeit, und man hat daher insbesondere Defizite in der Steinschlagfestigkeit.

[0008] PVF kann jedoch mit sehr guter Haftbeständigkeit auf ein außen verzinktes Stahlrohr aufgebracht werden, wenn das verzinkte Stahlrohr olivchromatiert ist. Insbesondere diese hohe Haftbeständigkeit von PVF auf einer Olivchromatierung hat zu der großen Verbreitung dieses Kunststoffes beigetragen.

[0009] Neben Stahlrohren werden mindestens seit ca. 10 Jahren in Kraftfahrzeugen auch Aluminiumrohre als kunststoffummantelte Rohrleitungen gefertigt bei denen die Kunststoffummantelung aufextrudiert ist. Die Aluminiumrohre können dabei entweder einwandig nahtlos gezogen oder einwandig längsnahtgeschweißt werden. In dem Prospekt der Hüls AG mit dem Titel "Rohre und Druckschläuche aus VESTAMID®" und der Prospektnummer 42.01.011, 2. Auflage, vom Oktober 1991, Seite 38, wird ein Verfahren beschrieben, in dem ein Polyamid, hier das sogenannte Polyamid 12 mit dem Handelsnamen "VESTAMID Z4881", durch Extrudieren auf vorbehandelte Aluminiumrohre aufgetragen wird, um speziell auch für den Einsatz im Automobilbau bestimmte Rohrleitungen zu fertigen. Die erwähnten nachteiligen Eigenschaften von kunststoffummantelten Aluminiumrohren, wie die geringe Berstdruckfestigkeit und beschränkte Flexibilität, bleiben dabei jedoch bestehen.

[0010] Rohrleitungen für Brems-, Kraftstoff- oder Hydrauliksysteme in Kraftfahrzeugen sind als Massenartikel anzusehen, deren Änderungsparameter begrenzt sind.

[0011] Der Erfindung liegt nunmehr die Aufgabe zugrunde, eine Rohrleitung mit einem kunststoffummantelten Stahlrohr – und damit im Fall doppelt gewickelter Stahlrohre insbesondere auch hoher Berstdruckfestigkeit und hoher Schwingungsfestigkeit – für die genannten Anwendungen im Kraftfahrzeugbereich sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Rohrleitung zu schaffen, die dauerhaft korrosionsbeständig, temperaturbeständig und verschleißfest und dabei auch dauerhaft steinschlagfest ist und eine hohe Haftbeständigkeit auf dem Stahlrohr besitzt.

[0012] Diese Aufgabe wird bei einer Rohrleitung gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1 durch dessen kennzeichnende Merkmale gelöst, wobei das Verfahren nach Anspruch 3 eine bevorzugte Herstellungsweise für die Gewährleistung der angestrebten Eigenschaften der Rohrleitung angibt. Die eingangs zum Oberbegriff von Anspruch 1 genannte DE 38 20 615 C1 bildet demgegenüber den dort bezeichneten Stand der Technik unter Verwendung eines gelben Chromatfilms weiter, auf dem zunächst eine Zwischenschicht aus einem Epoxidharz in einem Tauch- oder Sprühverfahren gebildet wird, die dann in einem Tauchverfahren mit einem Polyvinylfluoridfilm ummantelt wird.

[0013] Polyamid ist als Thermoplast extrudierbar und besitzt gegenüber PVF eine wesentlich höhere Festigkeit und Verschleißbeständigkeit. Weiterhin ist Polyamid gegenüber PVF kostengünstiger, dies um so mehr, wenn es durch Extrudieren, d. h. ohne Verwendung von Lösungsmitteln, aufgetragen wird. Dabei bestand bisher das Vorurteil, daß nur Materialien wie PVF, die in flüssiger Form in einem Bad mit Lösungsmitteln aufgetragen werden, auf einer Olivchromatierungsschicht eines außen verzinkten Stahlrohres eine ausreichende Haftbeständigkeit besitzen. Versuche der Anmelderin haben dagegen ergeben, daß extrudiertes Polyamid überraschenderweise sehr gut auf einer Olivchromatierung der Außenverzinkung eines Stahlrohres haften bleiben kann. Die gute Haftbeständigkeit wird dann gewährleistet, wenn zwischen der Olivchromatierung und der Kunststoffmantelschicht eine Art Verzahnung ausgebildet ist.

[0014] Die Kunststoffmantelschicht einer Rohrleitung gemäß der Erfindung läßt sich preiswert und in einem Arbeitsgang in solchen Dicken erreichen, daß insbesondere auch eine dauerhafte Steinschlagfestigkeit erzielt werden kann, die bisher bei kunststoffummantelten Stahlrohren trotz aller Bemühungen in dieser Richtung unbekannt war. In der Tat läßt sich bei einer Wandstärke der Kunststoffmantelschicht unter 100 µm kaum von wirklicher Steinschlagfestigkeit sprechen. Überraschenderweise lassen sich sogar Güteigenschaften auch in Richtung des Korrosionsbeständigkeits erreichen, für die man bisher allein die erwähnte sehr teure Kupferbasislegierung mit etwa 10% Ni und etwas Fe für geeignet gehalten hat. Insgesamt erhält man nach der Erfindung durch neuartige Kombination an sich bekannter Mittel ein kostengünstiges Produkt höchster Güte für den in vielerlei Hinsicht kritischen Anwendungsbereich, ein bei dem vorliegenden Massenartikel, dessen Ausfall sogar lebensbedrohend sein kann, überraschender großer Schritt nach vorne. Eine sehr gute Haftfähigkeit hat sich insbesondere bei einer Rohrleitung nach Anspruch 2 unter Verwendung eines Polyamids auf Basis von Laurinlactam ergeben, wie es beispielsweise von der Firma Hüls unter den Handelsnamen VESTAMID L2140 oder VESTAMID Z4881, das auch als Polyamid 12 bezeichnet wird, vertrieben wird.

[0015] Bei einem Herstellungsverfahren nach Anspruch 3 wird dabei das zu beschichtende Rohr ungefähr auf die Temperatur des zu extrudierenden Polyamids gebracht und das so beschichtete Rohr anschließend in einem Wasserbad abgeschreckt. Durch ein solches Herstellungsverfahren wird insbesondere die Ausbildung einer Verzahnungs- oder Verbindungsschicht unterstützt.

[0016] Die Erfindung wird nun im folgenden an Ausführungsbeispielen anhand der beiliegenden Figuren noch näher erläutert:

[0017] Dabei zeigen die Fig. 1 und 2 Querschnitte durch zwei Rohre gemäß verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung.

[0018] Fig. 1 zeigt eine Rohrleitung, bei der auf ein Stahlrohr 1 eine Zinkschicht 3 aufgetragen ist. Das Stahlrohr ist dabei entweder ein doppeltgewickelter Stahlrohr gemäß der DIN 74 234 entsprechend ISO-Norm 4038 oder aber ein einwandiges Stahlrohr gemäß DIN 2393. Dabei kann bei einem doppeltgewickelten Stahlrohr herstellungstechnisch bedingt eine dünne Schicht aus Kupferlot auf der Außenseite des Stahlrohres verblieben sein, die für die anschließende Verzinkung zwar unerwünscht ist, jedoch keine prinzipiellen Probleme aufwirft. Die Wandstärken betragen dabei 0,5 bis 1 mm für einwandig längsnahtgeschweißte sowie für doppeltgewickelte Stahlrohre. Der Außendurchmesser des unbeschichteten, doppeltgewickelten Stahlrohres beträgt dabei 3,2 bis 10 mm, während der Außendurchmesser des unbeschichteten längsnahtgeschweißten, einwandigen Stahlrohres 3,2 bis 12 mm beträgt. Bei Verwendung als Bremsleitung beträgt der Außendurchmesser 4,75 mm oder 6,0 mm, bei Verwendung als Kraftstoffleitung 6,0 mm, 8,0 mm oder 10 mm, vorzugsweise 8,0 mm.

[0019] Die doppelt gewickelten Stahlrohre gemäß DIN 74 234 sind innen und außen metallblank verkupfert. Aus beidseitig galvanisch verkupfertem Stahlband hergestellt, werden sie nach dem Profilieren ohne jeden Zusatzwerkstoff unter Schutzgas hartgelötet. Die für das Hartlöten erforderliche Cu-Beschichtung hat dabei jeweils eine Stärke von ca. 3 µm. Die Oberflächen solcher doppelt gewickelter Stahlrohre sind glatt, frei von Schuppen oder Walz- und Ziehfehlern, wie sie bei gezogenen Rohren auftreten können, und ohne Zunder. Bei gestreckten, ungerichteten Längen gelten vorzugs-

nene Rohrleitung in einem Flüssigkeitsbad abgeschreckt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig 1

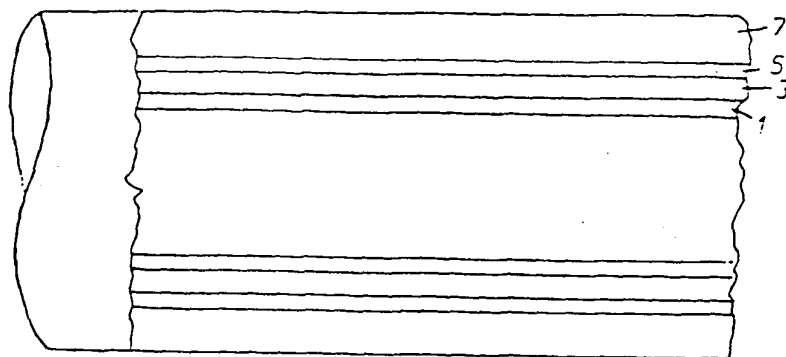


Fig 2

